CHIMICA DEGLI

OSSIDI DEL COLESTEROLO

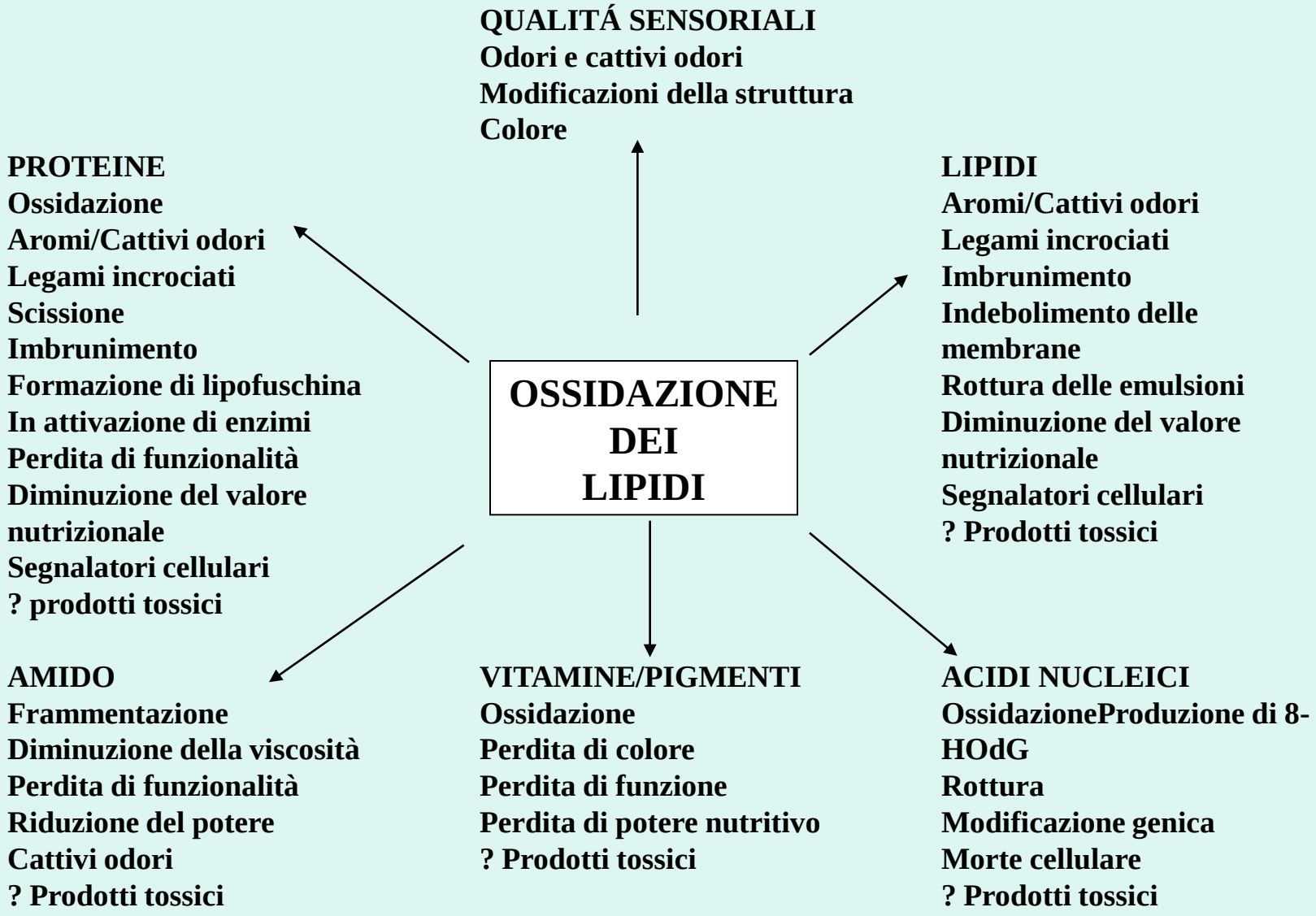
Giovanni Lercker, Maria T. Rodriguez-Estrada

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Torino 24 maggio 2013

Effetti biologici dell'ossidazione



Artriti e patologie infiammatorie

Aterosclerosi

Shock, traumi, ischemia, danni da riperfusione

Cancro

Cataratta e degenerazione maculare

Diabete

Patologia renale ed emodialisi

Sclerosi multipla

Pancreatiti

Patologie infiammatorie intestinali e coliti

Parkinson

Alzeimer

Ossidazione delle lipoproteine neonatali

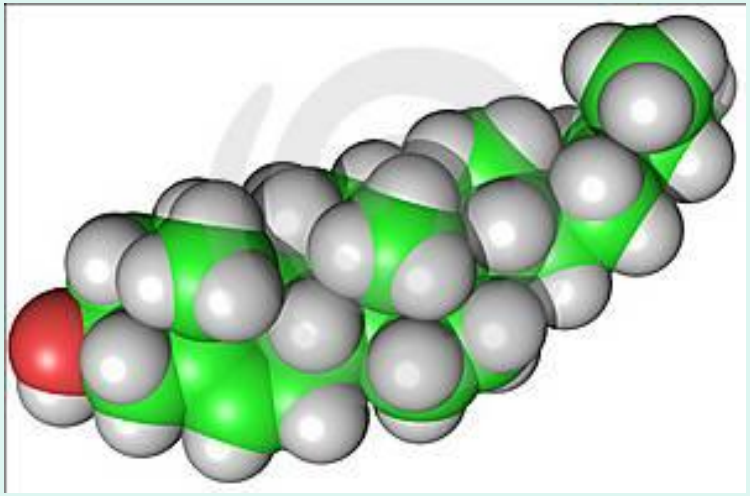
Disfunzioni polmonari

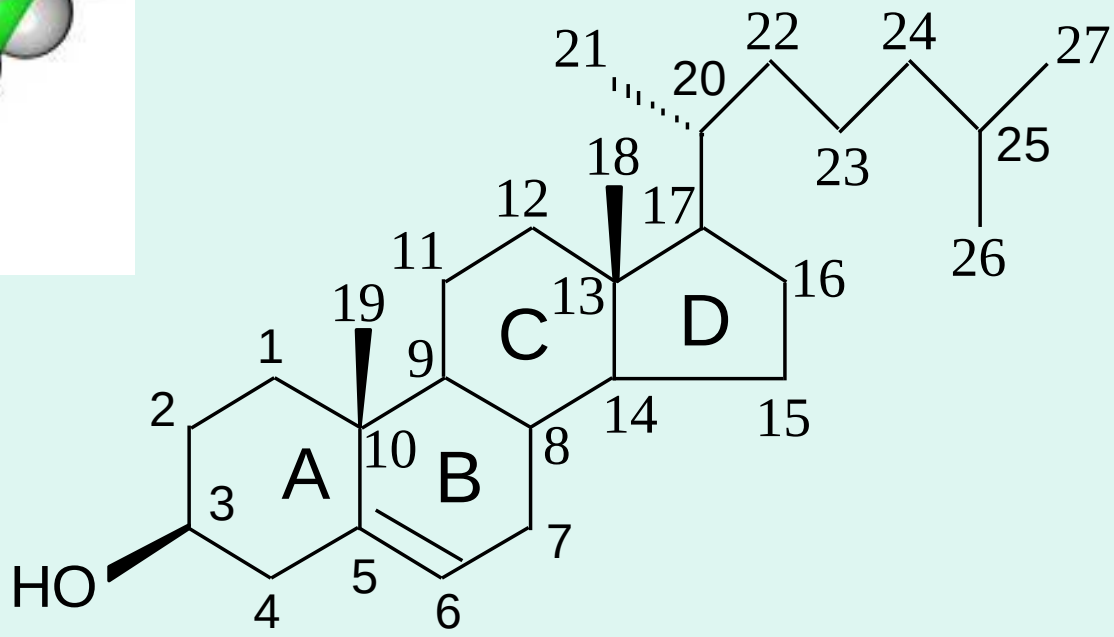
Reazioni ai farmaci

Invecchiamento

Patologie correlate a forti ossidazioni

LA MOLECOLA DEL COLESTEROLO

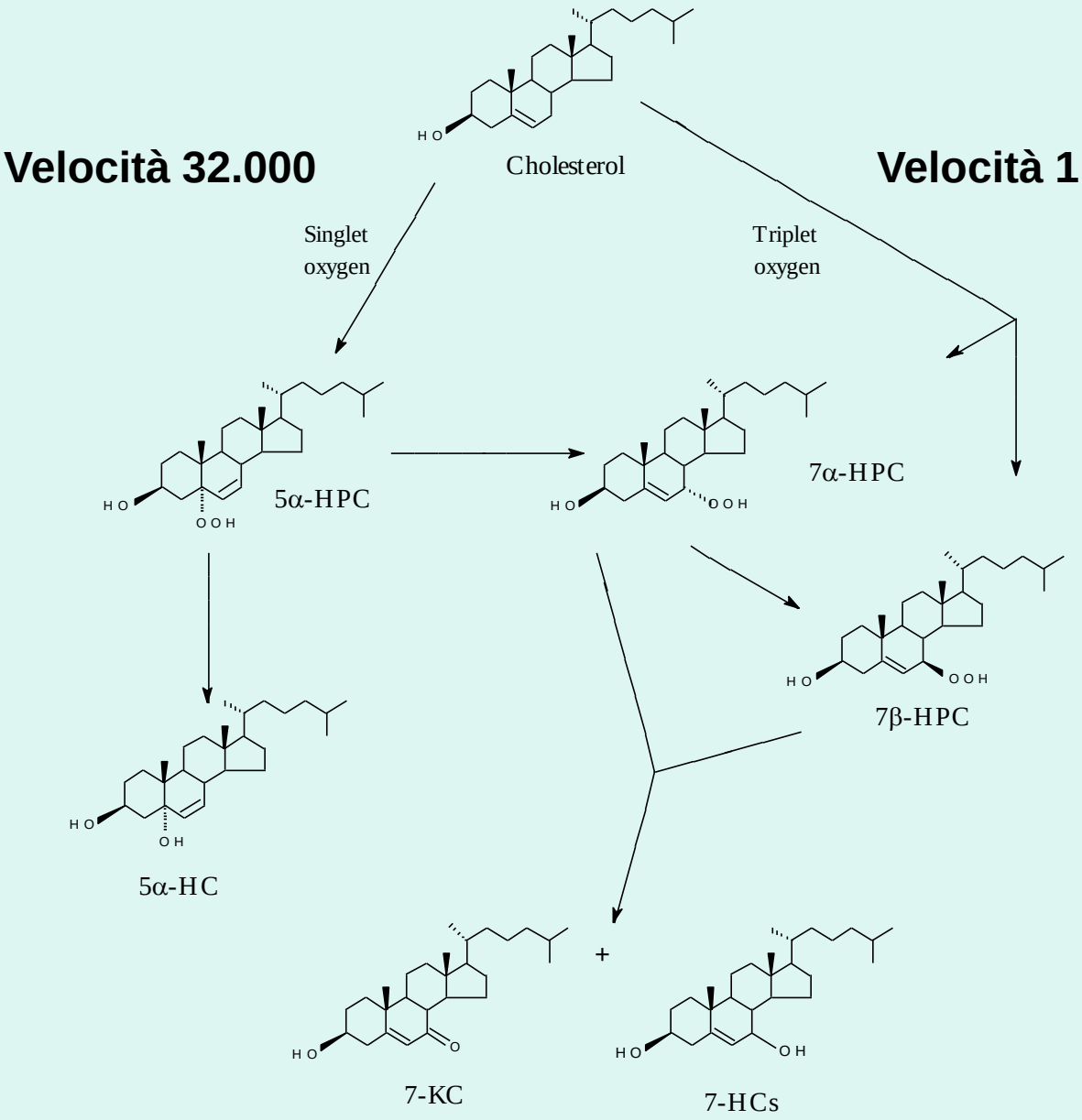




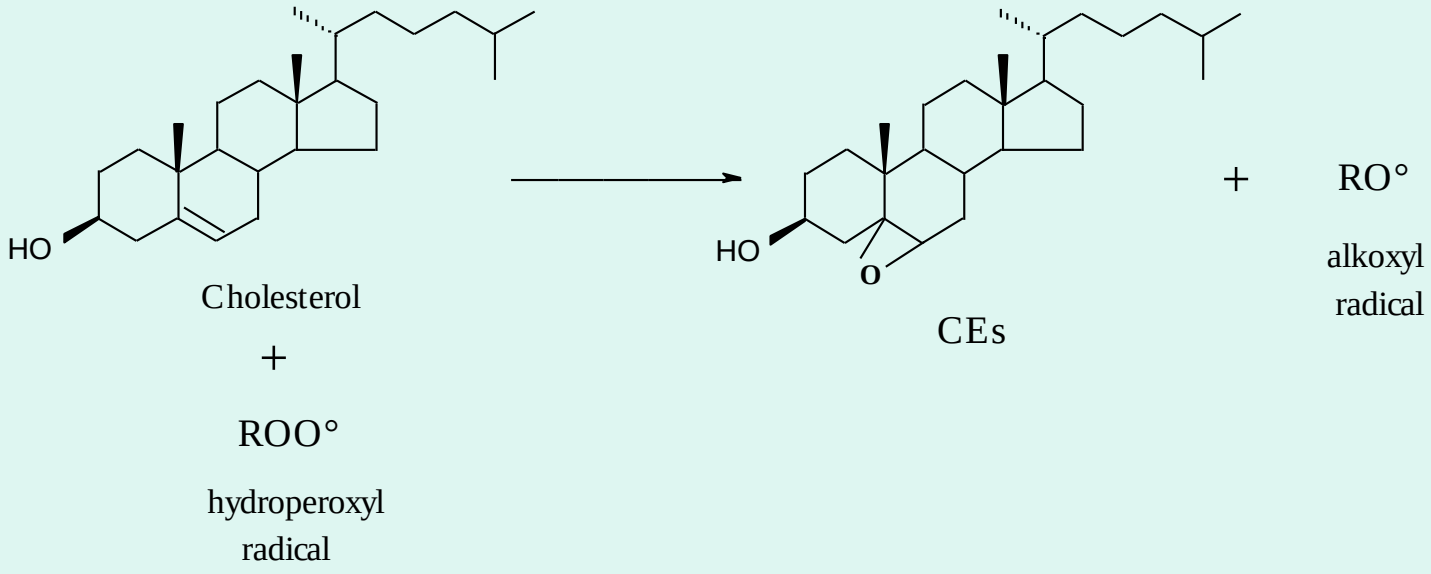
Cholesterol

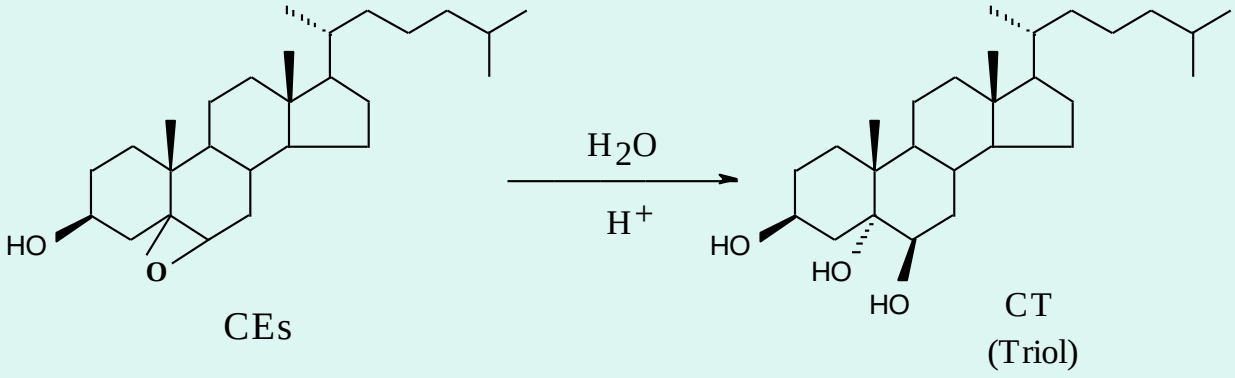
Principali cause dell'ossidazione

Meccanismo di ossidazione

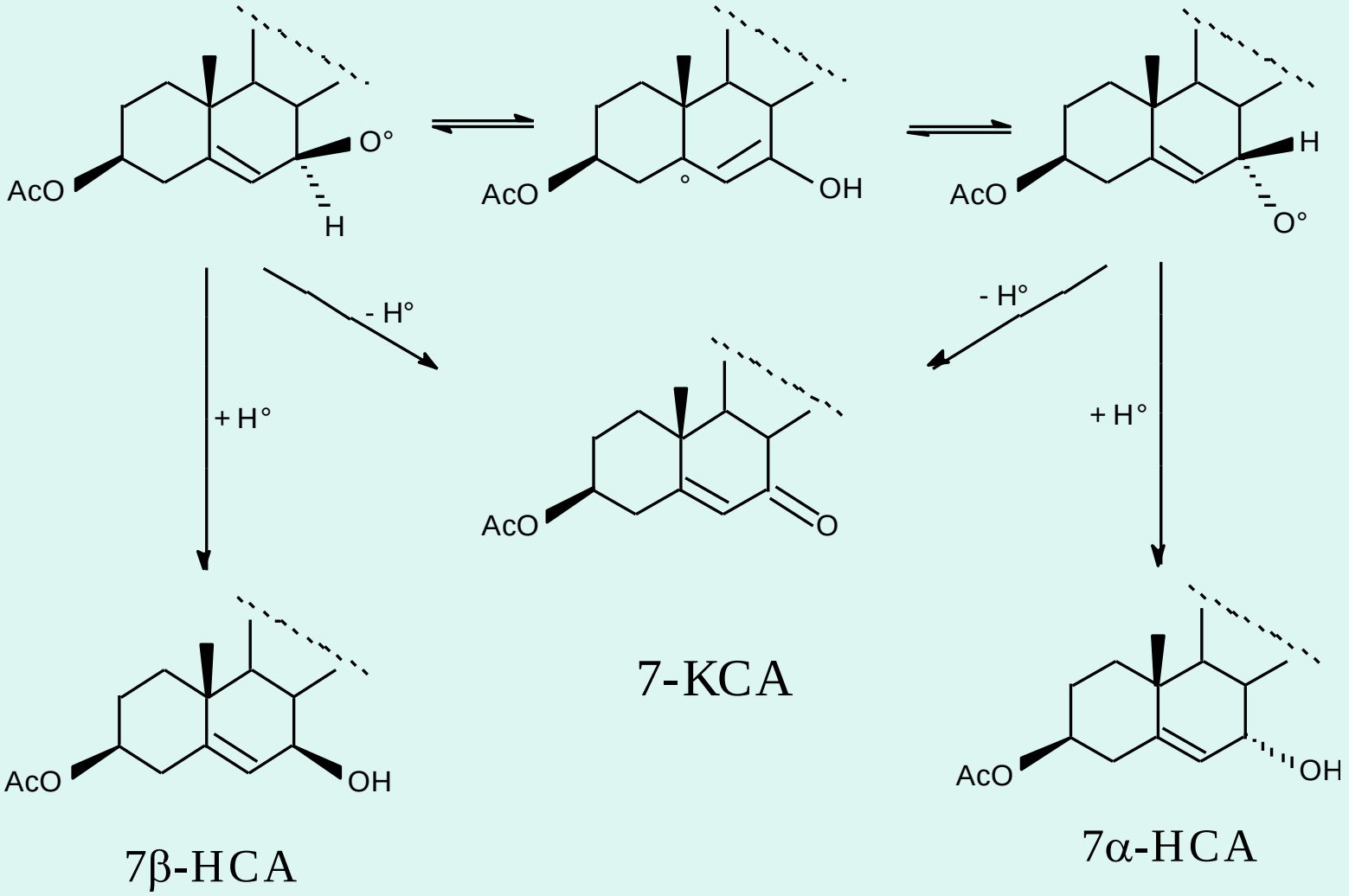


Formazione degli epossidi e genesi del triolo





Idrossi derivati e 7-chetocolesterolo

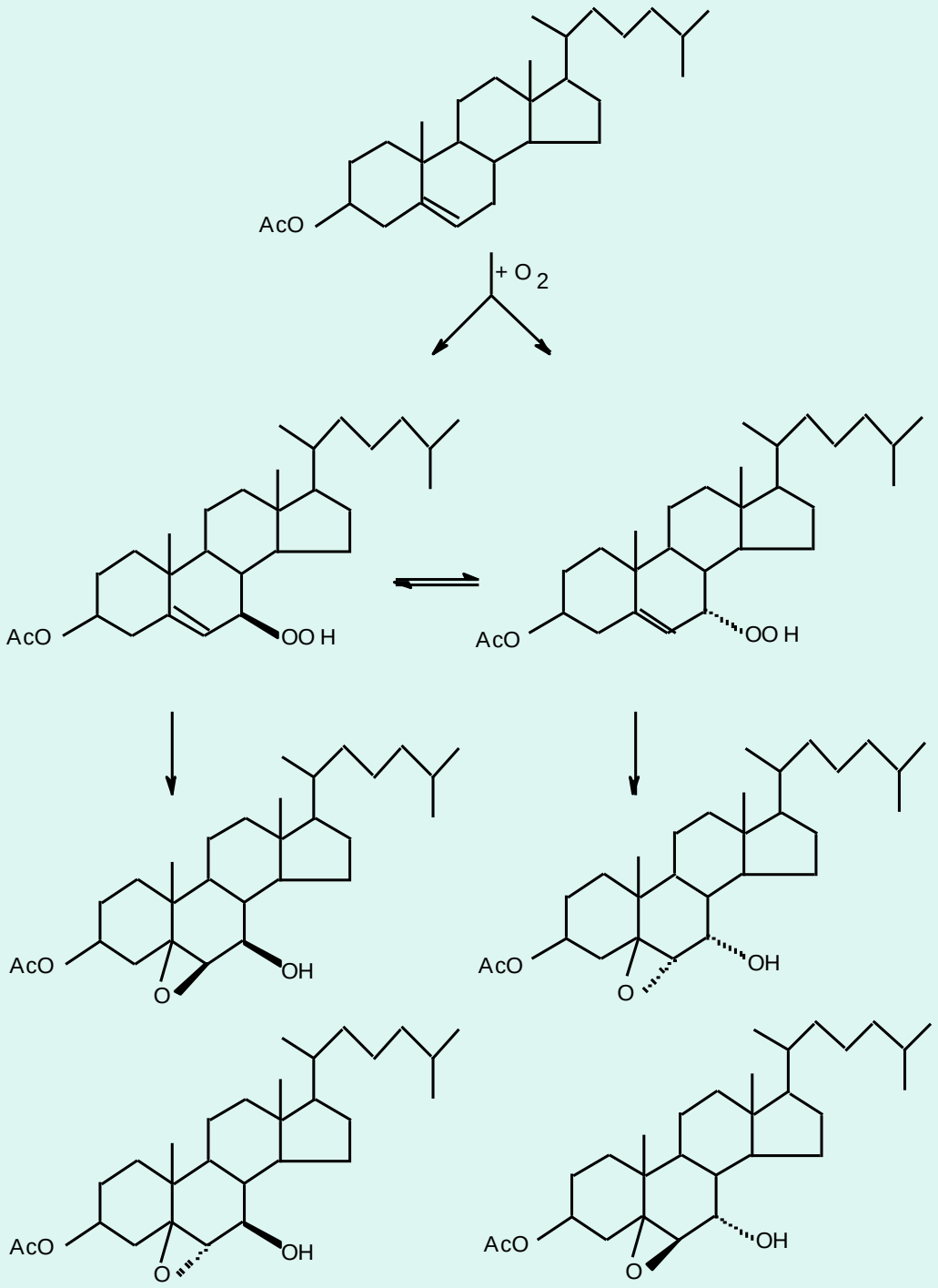


7-KCA

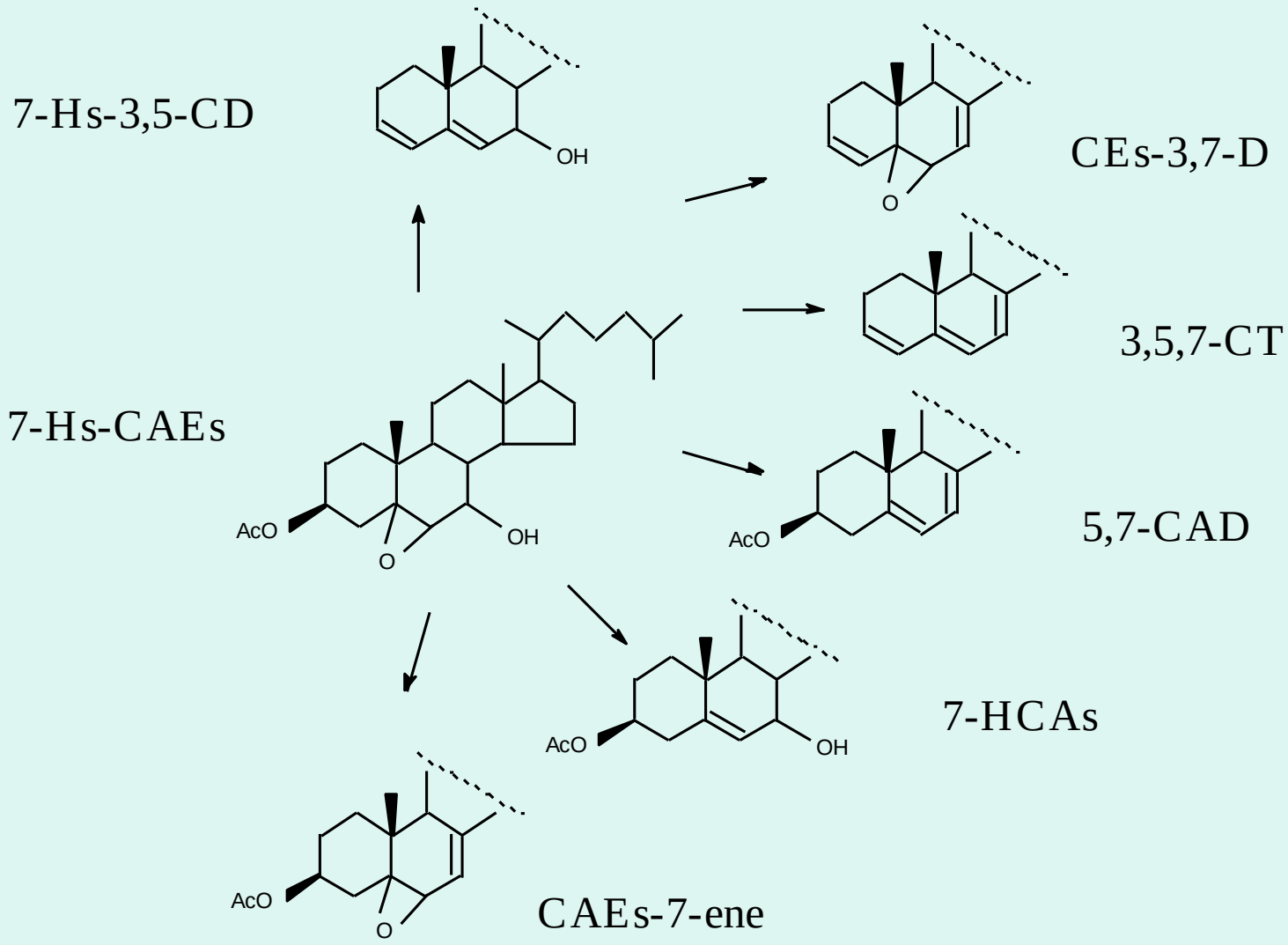
7β-HCA

7α-HCA

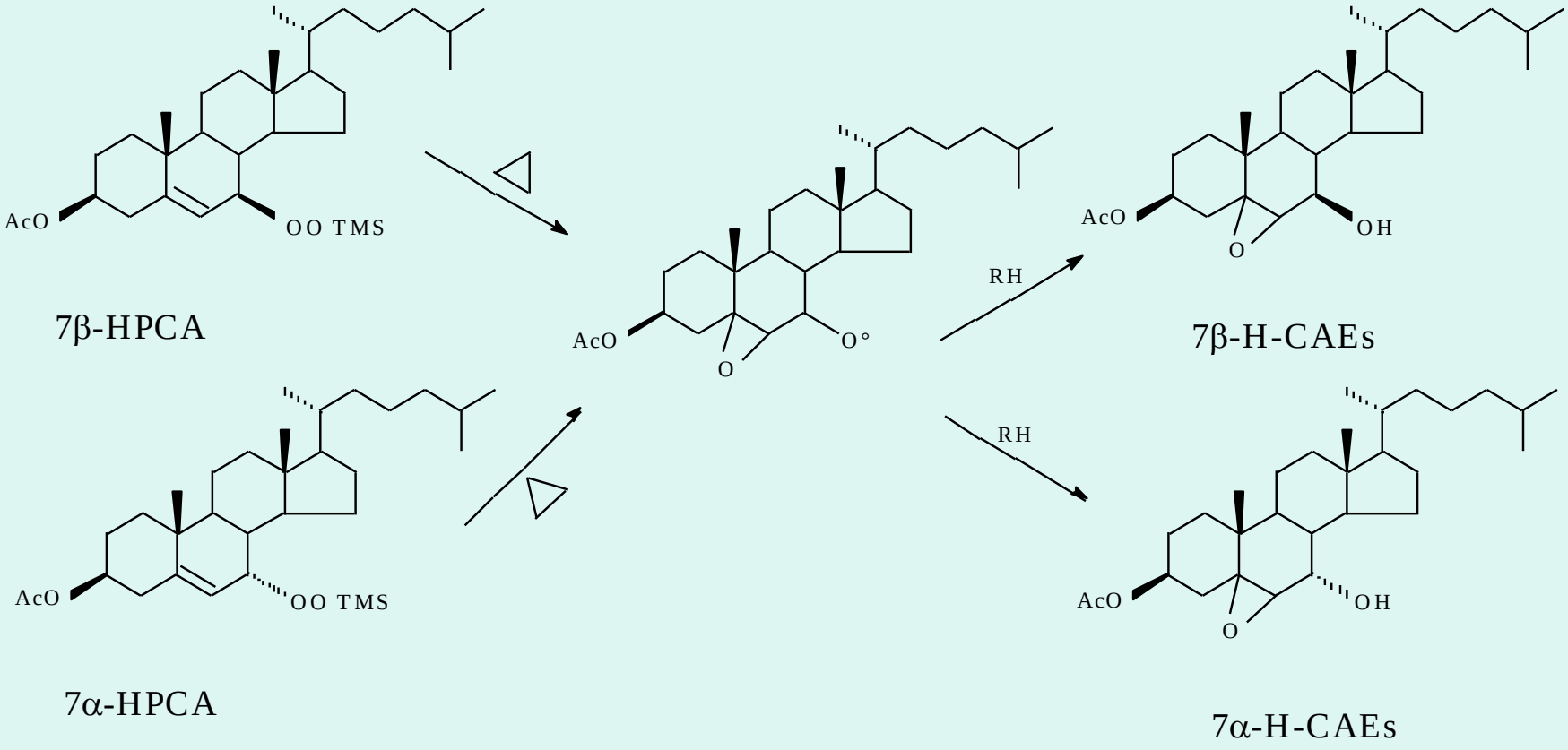
La formazione dei quattro epossi-idrossi derivati



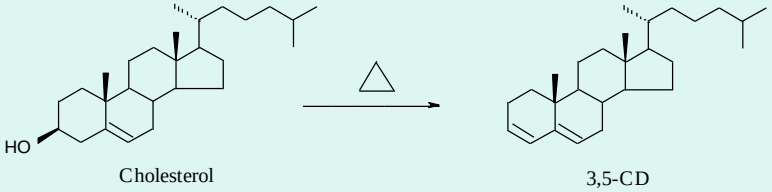
Altri nuovi composti formati



Formazione degli epossi-idrossi derivati

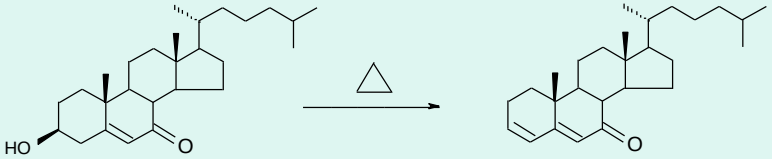


Altri composti originati



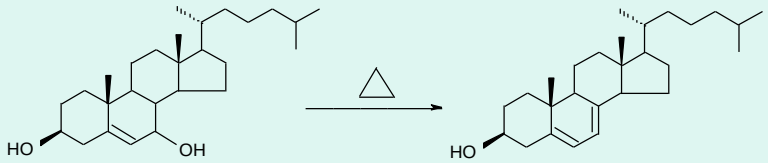
Cholesterol

3,5-CD



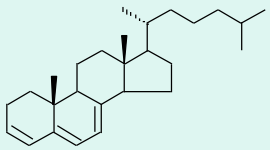
7-KC

7-K-3,5-CD

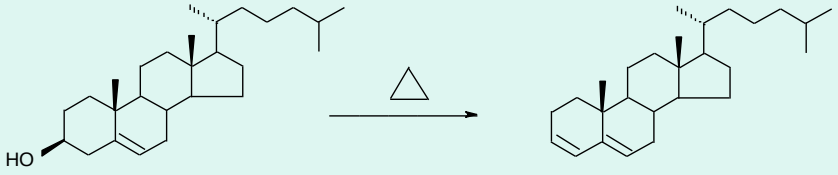


7-HCs

5,7-CD

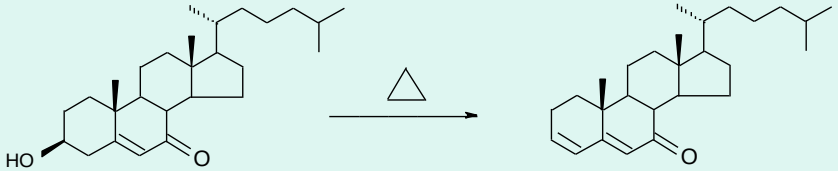


3,5,7-CT



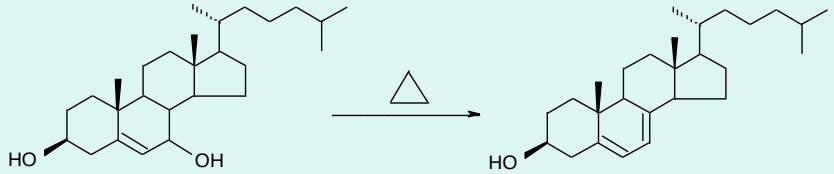
Cholesterol

3,5-CD



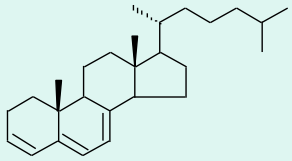
7-KC

7-K-3,5-CD



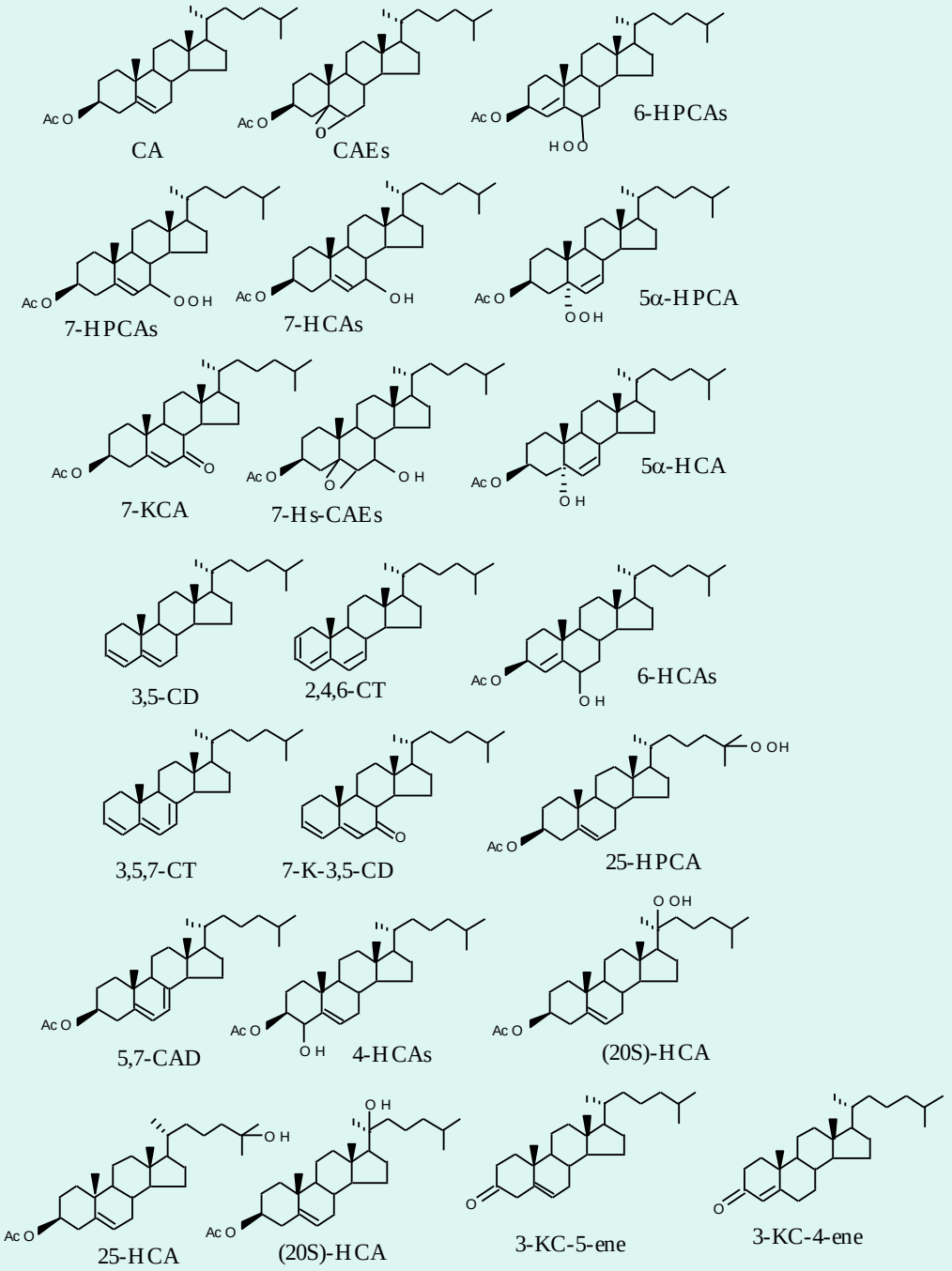
7-HCs

5,7-CD



3,5,7-CT

Prodotti dell'ossidazione dell'acetato di colesterolo



Sezioni di pareti di aorta di ratto a contatto con sostanze ossidate

con antiossidanti

senza antiossidanti

da Parasassi T, Yu W, Durbin D, Kuriashkina L, Gratton E, Maeda N, Ursini F, Two-photon microscopy of aorta fibers shows proteolysis induced by LDL hydroperoxides., Free Radic Biol Med. 2000 Jun 1;28(11):1589-97

Ossidazione radicalica e ossidazione fotosensibilizzata

- Il meccanismo radicalico, caratteristico dell'autossidazione, è energeticamente poco probabile, mentre il meccanismo di ossidazione fotosensibilizzata è favorito anche alle basse temperature
- Trascorso un certo tempo di ossidazione gli isomeri dei prodotti di ossidazione generati dai due meccanismi sono indistinguibili
- La velocità dei due meccanismi è molto differente: l'ossidazione fotosensibilizzata è circa 30.000 volte più rapida

Ossidazione del colesterolo in ambienti lipidici differenti

- Nei lipidi insaturi, più insaturi sono e minori quantità di COPs si formano: effetto “protettivo” degli acidi grassi insaturi sulla ossidazione del colesterolo
- Nei lipidi saturi, più saturi sono e maggiori sono le quantità di COPs: il colesterolo agisce come protettore degli acidi grassi saturi

D. ANSORENA, B. BARRIUSO, V. CARDENIA, I. ANTIASARÁN, G. LERCKER, M.T. RODRIGUEZ-ESTRADA, Thermo-oxidation of cholesterol: effect of the unsaturation degree of the lipid matrix., Food Chem., in press.

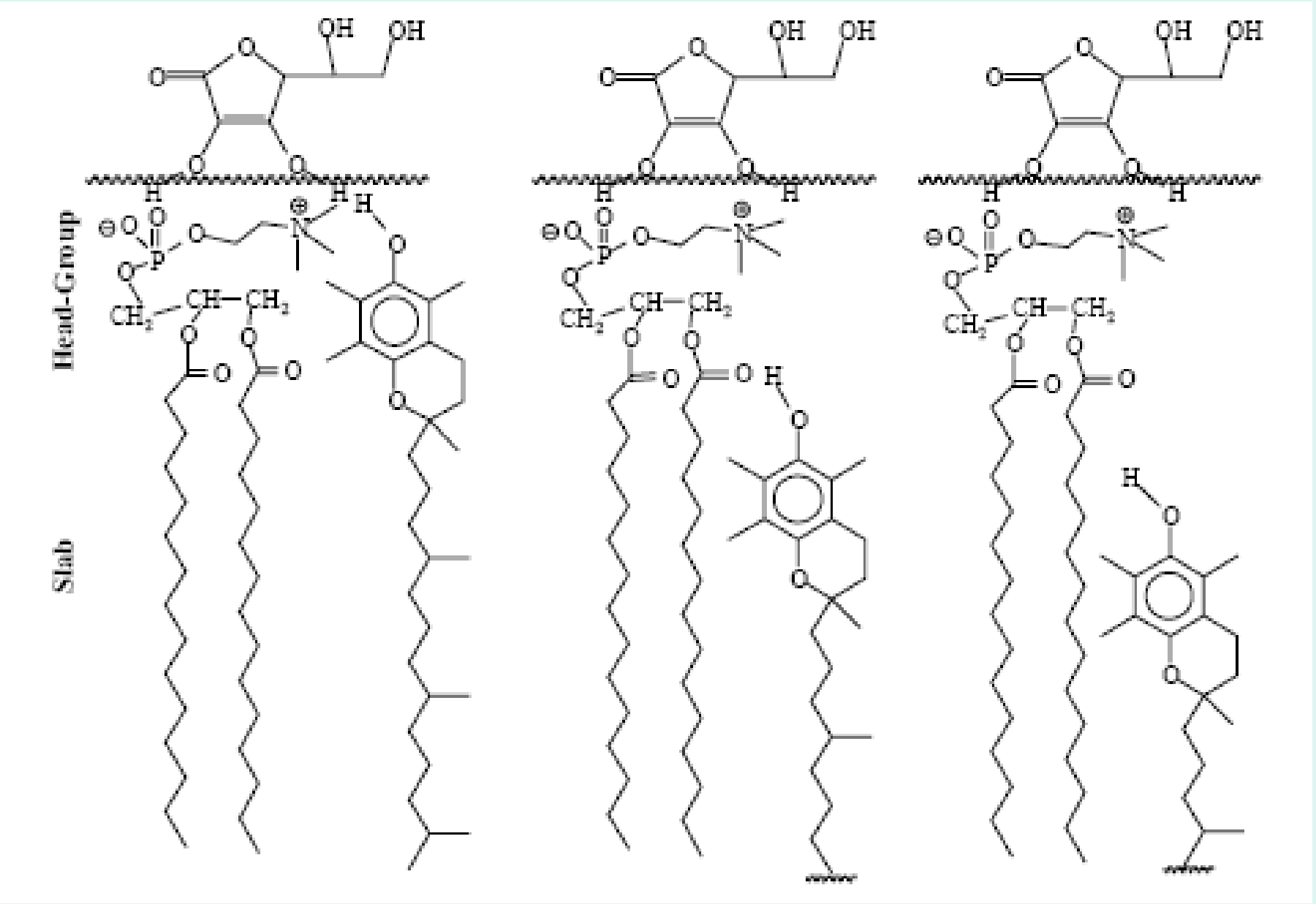
Punti di vista diversi nel perseguire l'antiossidazione

- Per chi si occupa di sistemi alimentari, in relazione alla tecnologia di produzione e di stabilizzazione, considera utile l'antiossidante per non consentire a chi si nutre dell'alimento di ingerire sostanze ossidate (problematiche per l'organismo)
- Per chi si occupa di nutrizione, oltre ad essere d'accordo sul primo punto, chiede antiossidazione nei confronti delle specie chimiche reattive dell'ossigeno (ROS) presenti all'interno dell'organismo

Localizzazione della sostanza antiossidante

- E’ particolarmente importante, per avere un’azione antiossidante, che le molecole dell’antiossidante siano localizzate dalla parte da quale arrivano quelle ossidanti (ROS)

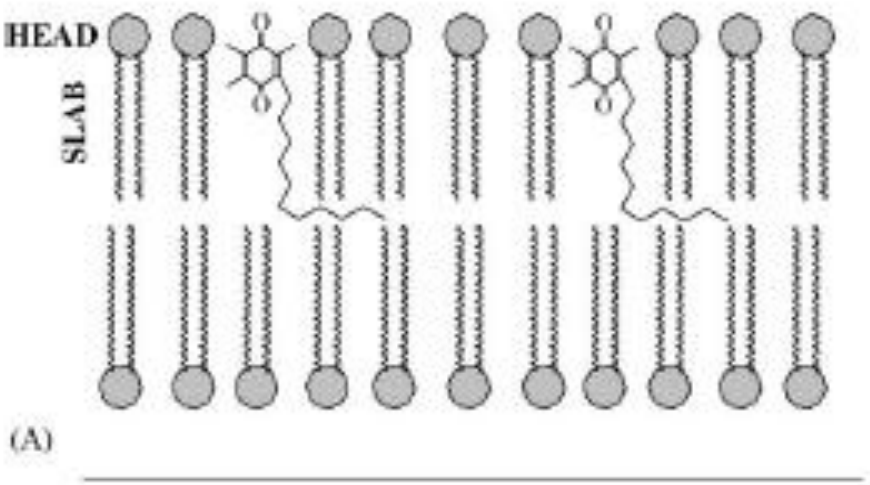
- Antiossidanti presenti nella fase chimico-fisica sbagliata non possono esercitare un effetto antiossidante

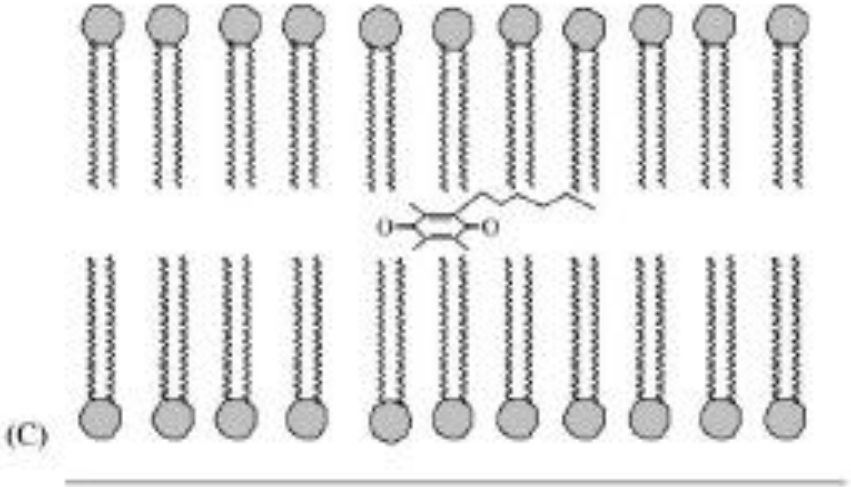


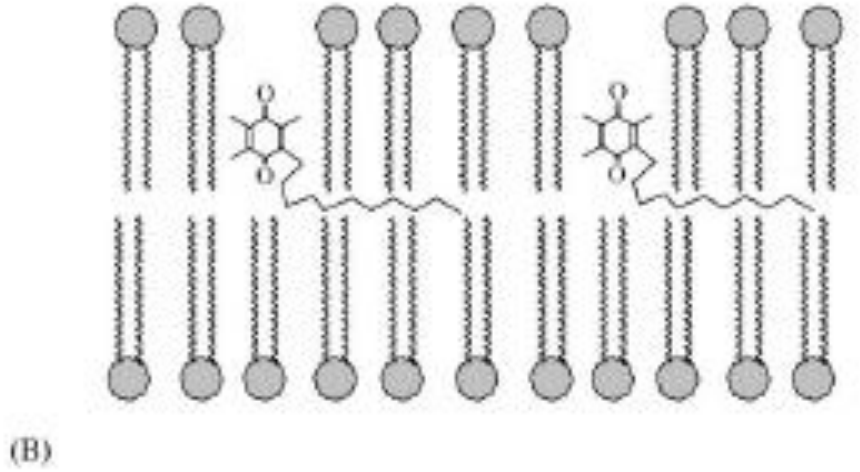
Afri et al, 2004

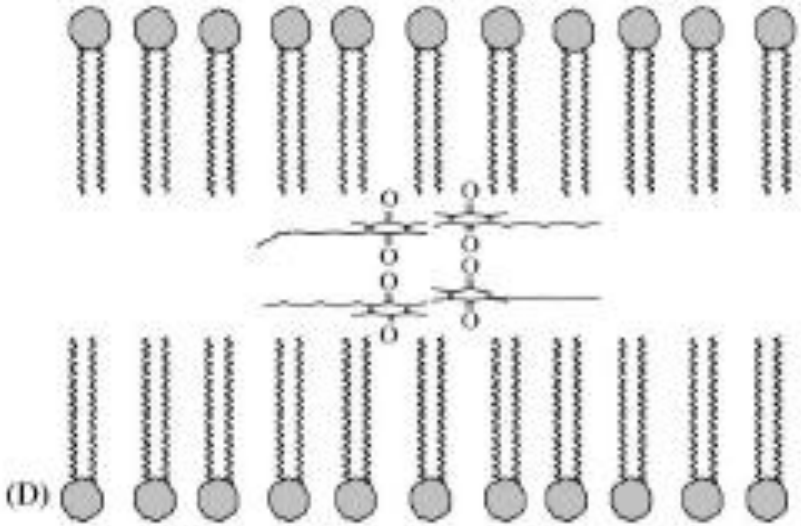
ACIDO ASCORBICO E ALFA-TOCOFEROLO

Posizione dell'ubichinone (e ubichinolo)



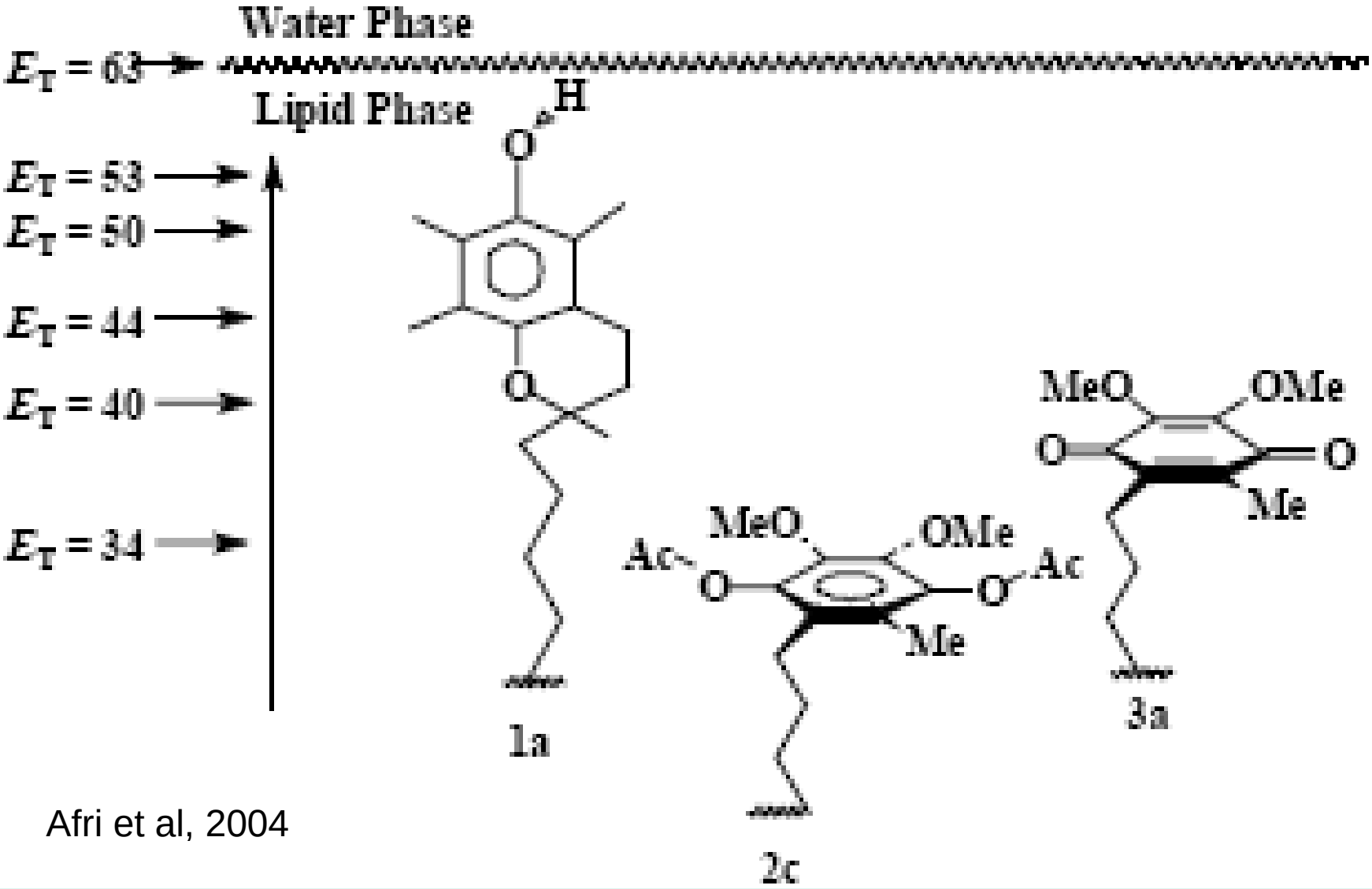






Afri et al, 2004

Posizione dell'alfa-tocoferolo e dell'ubichinone



Afri et al, 2004

La qualità degli alimenti è uno dei parametri della qualità della vita

Il problema delle carni rosse

- Ossidazione classica: molto lenta
- Ossidazione enzimatica (anche al buio)
- Ossidazione fotosensibilizzata alla luce

- Le velocità relative fra i due ultimi tipi di ossidazione sono in favore della fotosensibilizzazione, in proporzione alla pigmentazione delle carni.

Le carni bianche sono meno problematiche

Attività della citocromo ossidasi (Q_{O2}) in omogenati di muscoli psoas

Specie	Attività
Equino	**1600**
Bovino	**1200**
Suino	**1000**
Ovino	**950**
Lepre	**650**
Balena azzurra	**600**
Coniglio	**250**

da Lawrie L.A., Scienza della carne, Edaglicole,1979

Contenuto di mioglobina in alcune carni di diversa pigmentazione

Carne	Mioglobina/g di carne
Petto di pollo (8 settimane)	0,01
Petto di pollo (26 settimane)	0,10
Petto di tacchino (15 settimane)	0,12
Coscia di pollo (8 settimane)	0,40
Coscia di pollo (26 settimane)	1,50
Coscia di tacchino (24 settimane)	1,50
Suino (5 mesi)	0,30
Agnello	2,50
Pesce a carne scura	5,3 – 24,4
Pesce a carne bianca	0,30 – 1,0
Bovino (3 anni)	4,60
Bovino (> 3 anni)	16 – 20

da Miller, R. K. (1994). Quality characteristics. In D. M. Kinsman, A. W. Kotula, & B. C. Breidenstein, Muscle foods., Elsevier Applied Science, New York, pp. 296-332.

Presenze di COPs

Fette di carne di	Condizione di illuminazione	COPs identificato	COP singolo mg/kg di lipidi	COPs totali mg/kg di lipidi	COPs totali mg/kg muscolo
Bovino	Luce fluorescente "calda", 8 ore in atmosfera normale e in MAP (32% di O_2) per 8 giorni. Film trasparente	7α-HC 7β-HC β-CE α-CE 20-HC 7-KC	9 – 31 10,5 – 41,5 7,4 – 25 0,8 – 5,6 0,9 – 18 18 – 58	49 – 113 Atmosfera normale 120 – 157 MAP	0,09 – 0,22 Atmosfera normale 0,22 – 0,33 MAP
Cavallo	Lampada fluorescente a luce di giorno, in atmosfera normale per 8 ore. Film trasparente e film rosso	7α-HC 7β-HC β-CE α-CE triolo 7-KC	36 – 66 34 – 77 15,5 – 51 5,5 – 1,7 0 – 2,8 46 -105	233 – 317 film trasparente 139 – 173 film rosso	7,2 – 7,9 film trasparente 3,8 – 5,5 film rosso
Suino	Lampada fluorescente a luce di giorno, per 8 ore in atmosfera normale. Film trasparente	7α-HC 7β-HC β-CE α-CE 7-KC	0,9 – 2,1 1,4 – 3,2 1,6 – 4,1 2,0 – 3,2 1,7 – 4,4	9 – 16 al buio 11 – 16 alla luce	0,5 – 1,1 al buio 0,6 – 0,9 alla luce
Tacchino	Film trasparente Luce fluorescente "calda" /a luce di giorno , in atmosfera normale per 0-11 giorni	7α-HC 7β-HC β-CE α-CE triolo 7-KC	3,6 – 57 4,8 – 71 7 – 53 1,6 – 14,2 1,2 – 5,3 5,1 - 85	24 – 183 al buio 38 – 142 alla luce"calda" 49,5 – 283 luce di giorno	0,03 – 6,8 al buio 0,055 – 5,3 alla luce "calda" 0,072 – 10,0 luce di giorno
Sardina	Lampada fluorescente a luce di giorno, per 4 ore a 4 °C in atmosfera normale Film trasparente	7α-HC 7β-HC β-CE α-CE triolo 7-KC	3,2 – 10,4 4,8 – 16,0 5,9 – 21,8 3,0 – 8,0 0,7 – 3,6 6,0 – 19,1	61,3 – 76,2 al buio 51,3 – 58,7 luce di giorno	1,5 – 2,5 al buio 2,2 – 3,7 luce di giorno

Boselli E., Cardenia V., Rodriguez-Estrada M.T., Cholesterol photosensitized oxidation in muscle foods., Eur. J. Lipid Sci. Technol., 114, 644-656 (2012)

Il caso della carne di cavallo

Campione	Sostanza grassa %	Colesterolo Ossidato %	COPs Totali mg/kg di lipidi	Triolo mg/kg di lipidi
T_0 confezione trasparente	3,1	3,1 ± 0,6	233	ND
T_8 confezione trasparente	2,5	2,5 ± 0,5	317	2,8
T_0 confezione rossa	3,2	3,2 ± 0,4	173	ND
T_8 confezione rossa	2,7	2,7 ± 0,6	139	2,4

V. CARDENIA. M.T. RODRIGUEZ-ESTRADA, F. CUMELLA, L. SARDI, G. DELLA CASA, G. LERCKER, Oxidative stability of pork meat lipids as related to high-oleic sunflower oil and vitamin E supplementation and storage conditions., Meat Sci., 88 271-279 (2011)

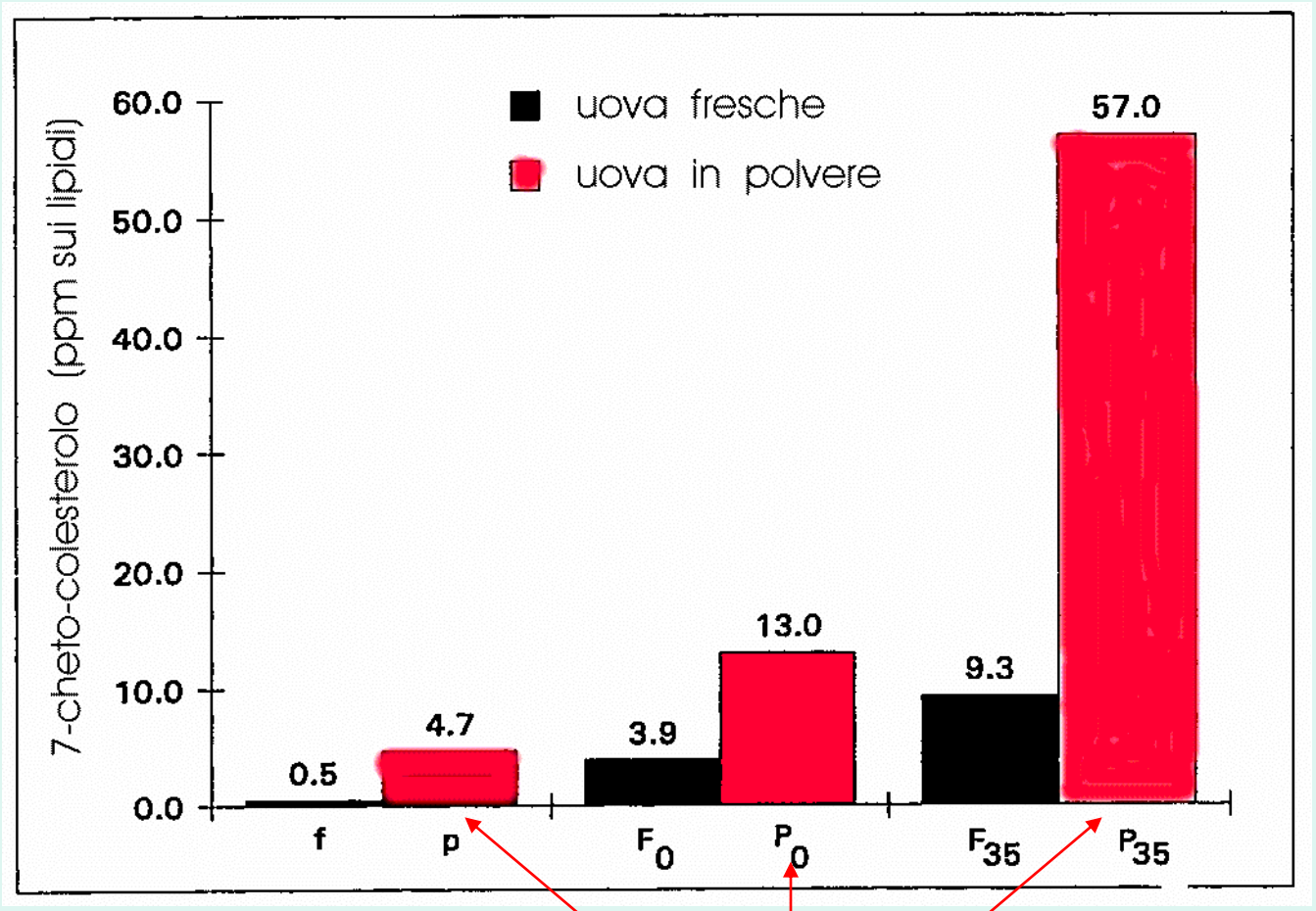
Quantità problematica di COPs (con esposizione alla luce)

- Al massimo: **0,15 μg/per persona al giorno** (**Kroes et al., 2004)**
- Carne di cavallo: COPs totali = 3,8 – 7,8 mg/ kg di muscolo
- Carne di manzo: COPs totali = 0,1 – 0,33 mg/ kg di muscolo
- Carne di suino: COPs totali = 0,5 – 1,1 mg/ kg di muscolo
- Carne di tacchino: COPs totali = 0,03 – 10 mg/ kg di muscolo

- Filetti di sardine: COPs totali = 0,7 – 2,3 mg/ kg di muscolo
- Uova in polvere: COPs totali = **2,9 – 59,9** mg/ kg di prodotto
- Biscotti all'uovo: COPs totali = 0,4 – 1,8 mg/ kg di prodotto
- Biscotti al burro: COPs totali = 0,3 – 27,0 mg/ kg di prodotto
- Pasta all'uovo: COPs totali = **52 – 201** mg/ kg di lipidi
- = **1,3 – 5,0** mg/ kg di prodotto

V. CARDENIA, M.T. RODRIGUEZ-ESTRADA, E. BOSELLI, G. LERCKER, Cholesterol photosensitized oxidation in food and biological systems., Biochimie, 95, 473-481 (2013)

OSSISTEROLI IN BISCOTTI ARTIGIANALI ALL'UOVO



0= dopo cottura

35= dopo 35 giorni

Conclusioni

La quantità di COPs nella carne presenta una grande variabilità legata all'individuo e al tipo di tessuto. Non dipende dal contenuto di colesterolo e la sua crescita avviene anche al buio, anche se con minore intensità.

Le condizioni di conservazione/commercializzazione influenzano la qualità del prodotto. La confezione trasparente ed esposta all'illuminazione contribuisce fortemente alla evoluzione dei COPs.

La luce bianca ha un più elevato potere ossidante rispetto alla luce rossa (come c'era da attendersi).

La carne rossa –più ricca in mioglobina- risulta più sensibile all'esposizione alla luce

Gli alimenti contenenti uova sono particolarmente arricchiti di COPs se hanno subito riscaldamenti e lunga conservazione successiva.

grazie per l'attenzione!

Università di Bologna
DEPARTMENT
DISA - FOOD SCIENCE